

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年1月23日 (23.01.2003)

PCT

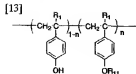
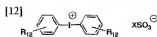
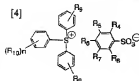
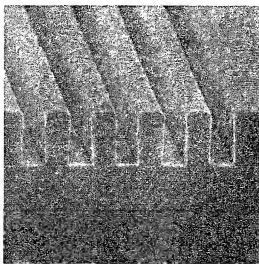
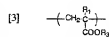
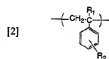
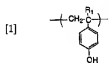
(10) 国際公開番号
WO 03/007079 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06218
- (22) 国際出願日: 2002年6月21日 (21.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-189003 2001年6月22日 (22.06.2001) JP
- (71) 出願人/米国を除く全ての指定国について: 和光純薬工業株式会社 (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒540-8605 大阪府中央区道修町三丁目1-2 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 前沢 典明 (MAE-SAWA, Tsuneaki) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県川越市大字的場1-6-33 Saitama (JP). 浦野 文良 (URANO, Fumiyoshi) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県川越市大字的場1-6-33 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 和光純薬工業株式会社 東京支店 (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.); 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町二丁目1番7号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国/国内: AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

[続葉有]

(54) Title: RESIST COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: レジスト組成物



(57) Abstract: Practical resist compositions which have high resolution, high sensitivity and good pattern profile suitable for electron beam microlithography or the like and do not cause outgassing even when irradiated with an actinic radiation under high vacuum. Namely, (1) a resist composition composed essentially of at least one polymer comprising monomer units represented by the general formula [1], monomer units represented by the general formula [2], and monomer units represented by the general formula [3]; [1] [2] [3] at least one compound represented by the general formula [4] which generates an acid by irradiation; [4] an organic basic compound, and a solvent; (2) a resist composition as set forth in item (1) which further contains a polymer represented by the general formula [13]; [13] and (3) a resist composition as set forth in item (1) or (2) which further contains a compound represented by the general formula [12] which generates an acid by irradiation: [12]

[続葉有]

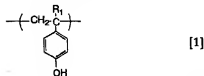
WO 03/007079 A1



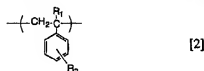
(57) 要約:

本発明は電子線などに代表される超微細加工技術に対応した高解像性、高感度、良好な形状を有し、且つ高真空下でのエネルギー照射に対して、アウトガスが発生しない実用的なレジスト組成物に関するものであり、

(1) 下記一般式 [1]



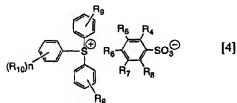
で示されるモノマー単位と、下記一般式 [2]



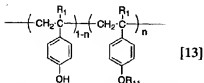
で示されるモノマー単位及び下記一般式 [3]



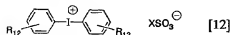
で示されるモノマー単位とを構成成分とするポリマー 1 種以上と、少なくとも下記一般式 [4]



で示される放射線照射により酸を発生する化合物 1 種以上と、有機塩基性化合物及び溶剤とからなるレジスト組成物、(2) 更に下記一般式 [13]



で示されるポリマー単位を含む (1) に記載のレジスト組成物、(3) 更に下記一般式 [12] を



放射線照射により酸を発生する化合物として有する (1) 及び (2) に記載のレジスト組成物等を提供する。



NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

レジスト組成物

技術分野

- 本発明は半導体素子等の製造に於いて使用される、照射エネルギーが
- 5 電子線、極紫外線、X線等の真空中での転写技術を用いてポジ型のパターンを形成する際のレジスト組成物に関する。

技術背景

- 近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォ
- 10 トリソグラフィに用いられる露光装置のエネルギー源は益々、短波長化し、今では遠紫外線光(300 nm 以下)、KrFエキシマレーザ光(248 nm)が実用化され、ArFエキシマレーザ光(193 nm)も実用に近づきつつあるが、これらの技術は解像性能の問題から 100 nm 以下の超微細加工には使用できない。そこでこの目的のためF₂レーザ光(157 nm)や電
- 15 子線を利用した転写技術が検討されているがF₂レーザ光はもとより、電子線のレジスト組成物も未だ適当なものが見出されていない。

- 電子線用レジストについては、主鎖切断型のレジスト組成物(例えば、特開平 1-163738 号公報など)がマスク作製などに使用されているが半導体素子作製を目的とした超微細加工のデザインルール用途には感度が
- 20 低すぎる、解像性が不足しているなどのために使用できない。これらの課題を克服する目的で近年ではエネルギー照射により発生した酸の触媒作用を利用した化学増幅型レジストが検討され、多くの報告があるが実用上、多くの課題を抱えている。

- 例えば、特開平 7-209868 号公報；特開平 11-305440 号公報；特開
- 25 2000-66401 号公報などではポリ(ヒドロキシシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル)とトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンス

- ルホネートを組合せたレジスト組成物、又、特開平 7-261377 号公報；
特開平 8-179500 号公報などではポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン
/アクリル酸 *tert*-ブチル) とポリ (p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 *tert*-
ブチル) の混合ポリマーとトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタ
5 ンスルホネートを組合せたレジスト組成物が夫々開示されているが、エ
ネルギー照射により発生したトリフルオロメタンスルホン酸の揮発性が
高く又それが移動し易いため、電子線利用の様な高真空状態が長く続く
条件では、露光から加熱処理の間にその酸が揮発又は移動し、必要とす
る形状の超微細パターンの形成は出来ていない。
- 10 例えば、特開 2000-66382 号公報などでは、ポリ (p-ヒドロキシスチ
レン/スチレン/アクリル酸 *tert*-ブチル) とトリフェニルスルホニウム p-
トルエンスルホネートを組合せたレジスト組成物が開示されているがエ
ネルギー照射により発生した p-トルエンスルホン酸の酸性度が弱いた
めに感度が低すぎ、スループットの高い超微細パターンの形成は出来て
15 いない。
- 例えば、特開平 8-146610 号公報などでは、ポリ (p-ヒドロキシスチ
レン/メタクリル酸 *tert*-アミル) とトリフェニルスルホニウム トリフル
オロメタンスルホネートを組合せたレジスト組成物が、又、H.Ito 等、J.
Photopolym. Sci. Technol., 1997 年, 10 巻(3 号), 397~408 頁；H.Ito
20 等、J. Photopolym. Sci. Technol., 1996 年, 9 巻(4 号), 557~572
頁；特開平 7-261377 号公報；特開平 8-179500 号公報などでは、ポリ (p-
ヒドロキシスチレン/アクリル酸 *tert*-ブチル) とトリフェニルスルホニ
ウム トリフルオロメタンスルホネートを組合せたレジスト組成物が
夫々開示されているが、前記と同様にエネルギー照射により発生したト
25 リフルオロメタンスルホン酸の揮発性、移動性に起因して良好な超微細
パターンは形成できていない。又、微細パターンを形成してもポリマー

のドライエッチング耐性が低すぎるため、実際には使用できないという問題も有している。

例えば、特開平 11-305440 号公報などでは、ポリ（ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 *tert*-ブチル）とトリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネートを組合せたレジストが、又、特開 2000-66382 号公報などでは、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 *tert*-ブチル）とトリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネートを組合せたレジストが夫々開示されているが、エネルギー照射により発生したパーフルオロブタンスルホン酸などのパーフルオロアルカンスルホン酸では酸性度が不足しているために感度が低い、溶解阻害性が乏しいためコントラストが不良で解像性が低い等の問題を有している。

例えば、特開平 7-209868 号公報などでは、ポリ（ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 *tert*-ブチル）と *N*-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ピシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン 2,3-ジカルボキシイミドを組合せたレジストが、又、H.Ito 等、ACS. Symp. Ser.,1995 年, 614 巻 (Microelectronics Technology), 21 ~ 34 頁 ; H.Ito 等、J.Photopolym.Sci.Technol.,1996 年,9 巻(4 号),557~572 頁などでは、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン/アクリル酸 *tert*-ブチル）と *N*-カンファースルホニルオキシナフタリイミド又は *N*-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドを組合せたレジストが夫々報告されている。しかしながら、これらの化学増幅で利用されるトリフルオロメタンスルホン酸は上記と同様な課題を有しており、超微細加工では使用できず、又、カンファースルホン酸も酸性度が弱いために感度が不足し、使用できないという問題を有している。

例えば、特開平 11-167200 号公報、欧州公開特許 第 813113 号公報な

どでは、ポリ（p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル）とジ-（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネートを組合せたレジストが、特開平 11-305441 号公報などでは、ポリ（ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル）とジ-（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロブタンスルホネートを組合せたレジストが、又、特開 2000-89453 号公報などでは、ポリ（ヒドロキシスチレン/アクリル酸 tert-ブチル）とジ-（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネートを組合せたレジストが夫々報告されている。しかしながら、これらのヨードニウム塩を使用した場合、溶解阻害効果が乏しいためにコントラストが不良で感度が低い、または溶解阻害効果が強すぎるため形状不良となり解像性が低い等の問題を有しており超微細加工では使用できない。

例えば、特開 2000-187330 号公報などでは、ポリ（p-1-tert-ブトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン）と 4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートを組合せたレジスト組成物が、又、特開平 9-160246 号公報などでは、ポリ（p-1-エトキシエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン）とジフェニル-4-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム p-トルエンスルホネートを組合せたレジスト組成物が、又、特開平 9-211866 号公報などでは、ポリ（p-1-メトキシプロポキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン）とトリス（4-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホネートを組合せたレジスト組成物が夫々開示されているが、これらの非環状のアセタール基を酸不安定基として含有するポリマーは放射線照射時に分解発生するガス（所謂、アウトガス）のために電子ビームが播らざり希望のパターンが得られない、パターン側壁の荒れが酷い等の問題を有し

ている。又、トリフルオロメタンスルホン酸が発生する場合は揮発性が高いため表面難溶化層が生成し、微細パターンを形成することは出来ない。

- 例えば、特開平 7-261877 号公報；特開平 8-179500 号公報；特開
5 2000-187330 号公報などでは、ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルメトキシシチレン/p-ヒドロキシシチレン) とトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートの組み合わせが開示されているが、前記と同様にエネルギー照射により発生したトリフルオロメタンスルホン酸の揮発性、移動性に起因して良好な超微細パターンを形成することはできない。

- 又、特開平 9-160246 号公報；特開平 9-211866 号公報；特開平 11-344808 号公報；特開 2000-122296 号公報；特開 2000-187330 号公報などでは、トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス (tert-ブチルフェニル) スルホニウム ペンタフルオロベン
15 ゼンスルホネート、トリス (tert-ブトキシフェニル) スルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4-メチルフェニル) フェニルスルホニウム 3,5-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼンスルホネートなどを開示しているがこれらと組み合わせるポリマーは何れも酸不安
20 定基として非環状のアセタール基を含有するポリマーが使用されており、上記同様の問題 (アウトガスのために電子ビームが揺らぎ所望のパターンが得られない、パターン側壁の荒れ等) を有している。

- このように電子線などの真空中で使用される化学増幅ポジ型レジストはエネルギー照射により発生した酸の揮発性が高い、酸が移動し易いなどの理由により、また、使用するポリマーのドライエッチング耐性が不足している、基板との密着性が不良である、エネルギー照射中にポリマ

一に懸垂された保護基の分解脱離が生じてビームが揺らぐなどの理由により所望のパターン形成できていない。さらに、エネルギー照射により発生した酸の酸性度が弱いために感度も低すぎる等の大きな課題も有している。従って、現在、これらの問題点を改善したレジスト組成物の開

5 発が望まれている。

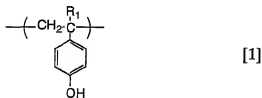
上記した如き状況に鑑み本発明が解決使用とする課題は、電子線などに代表される超微細加工技術に対応した高解像性、高感度、良好な形状を有し、且つ高真空下でのエネルギー照射に対して、アウトガスの発生が少ない実用的なレジスト組成物を提供することである。

10

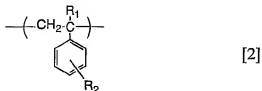
発明の開示

本発明は上記課題を解決する目的でなされたものであり、下記の構成から成る。

『(1) 少なくとも下記一般式 [1]



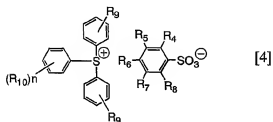
15 [式中、R₁ は水素原子又はメチル基を表す。]で示されるモノマー単位と、下記一般式 [2]



[式中、R₁ は前記と同じであり、R₂ は水素原子又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表す。]で示されるモノマー単位及び下記一般式 [3]



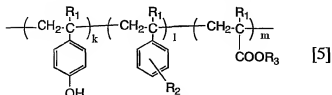
[式中、 R_1 は前記と同じであり、 R_3 は酸の作用により脱離し易く且つカルボン酸とエステル結合できる酸不安定基を表す。]で示されるモノマー単位とを構成成分とするポリマー１種以上と、少なくとも下記一般式 [4]



5

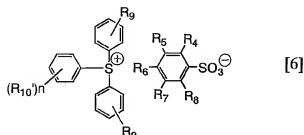
[式中、 R_5 及び R_7 はそれぞれ独立して水素原子又は電子吸引基を表し (但し、 R_5 及び R_7 が同時に水素原子の場合は除く)、 R_4 、 R_6 及び R_8 はそれぞれ独立して水素原子又はハロゲン原子を表し、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数 2～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数 4～5 の環状アセタール基を表し、 n は 1～3 の整数を表す。]で示される放射線照射により酸を発生する化合物 1 種以上と、有機塩基性化合物及び溶剤とからなるレジスト組成物。

15 (2) 前記のポリマーが下記一般式 [5]

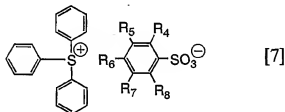


[式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じであり、 k 、 l 及び m は整数 (但し、 $0.25 \geq l/k + l + m \geq 0.10$ 、 $0.20 \geq m/k + l + m \geq 0.07$ である。)を表す。]で示される (1) に記載のレジスト組成物。

(3) 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式
[6]

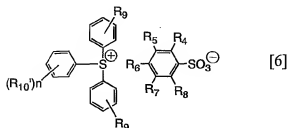


[式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであ
5 り、 R_{10} はハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアル
キル基、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数
2～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は
炭素数 4～5 の環状アセタール基を表す。]で示される化合物 1 種以上と、
下記一般式 [7]



10 [式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じである。]で示
される化合物 1 種以上の混合物である (2) に記載のレジスト組成物。

(4) 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式
[6]



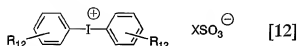
15 [式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであ

り、 R_{10}' はハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数2～5の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数4～5の環状アセタール基を表す。]で示される化合物1種以上と、

5 下記一般式〔7〕



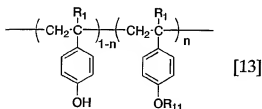
[式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。]で示される化合物1種以上と、下記一般式〔12〕



[式中、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～5の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表し、Xは炭素数3～8のハロアルキル基、

10 又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。]で示される化合物1種以上との混合物である(1)に記載のレジスト組成物。

(5) ポリマーとして、更に下記一般式〔13〕

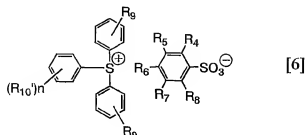


[式中、 R_1 は前記と同じであり、 R_{11} は酸の作用により脱離し易く且つフェノール基とエーテル結合または炭酸エステル結合でできる酸不安定

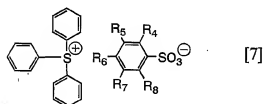
15 基を表し、nは自然数を表す。]で示されるポリマー単位を含む、(2)に記載のレジスト組成物。

(6) 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式

[6]



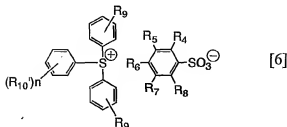
[式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであり、 R_{10} はハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数 2～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数 4～5 の環状アセタール基を表す。]で示される化合物 1 種以上と、下記一般式 [7]



[式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。]で示される化合物 1 種以上との混合物である (5) に記載のレジスト組成物。

(7) 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式

[6]



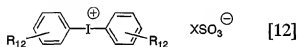
[式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであ

り、 R_{10} はハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数2～5の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数4～5の環状アセタール基を表す。]で示される化合物1種以上と、

5 下記一般式〔7〕



[式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。]で示される化合物1種以上と、下記一般式〔12〕



- [式中、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～5の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表し、Xは炭素数3～8のハロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子、ハロ低級アルキル基、ニトロ基から選ばれるものを有してもよいアリール基を表す。]で示される化合物1種以上との混合物である(5)に記載のレジスト組成物。]
- 10

図面の簡単な説明

- 15 図1は本発明の実施例で示された矩形形状のレジストパターンである。

図2は本発明の比較例で示された膜表層が丸い不良のレジストパターンである。

図3は本発明の比較例で示された膜表層部がやや張った不良のレジストパターンである。

発明を実施するための最良の形態

一般式〔2〕及び一般式〔5〕に於いて R_2 で示される炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

一般式〔3〕及び一般式〔5〕に於いて R_3 で示される酸不安定基は、酸の作用により脱離し易く且つカルボン酸とエステル結合できるものであればよく、その具体例としては、例えば*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基等の炭素数4~10の分枝状又は環状の第3級アルキル基、例えばトリフェニルメチル基、1,1-ジフェニルエチル基、2-フェニル-2-プロピル基等の第3級炭素を有する炭素数9~24のアラルキル基、例えばテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等の環状アセタール基、例えば1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基等の第3級炭素を有する有橋脂環式炭化水素基、例えば4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル基（メパロニックラクトニル基）等のラクトニル基等が挙げられ、中でも*tert*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル基（メパロニックラクトニル基）等が好ましい。

一般式〔5〕において k 、 l 及び m は夫々整数を表し、 $0.25 \geq 1/k + 1 + m \geq 0.10$ 、 $0.20 \geq m/k + 1 + m \geq 0.07$ の2式を満たすものであれば何れでもよい。

一般式〔4〕、一般式〔6〕及び一般式〔7〕に於いて R_6 及び R_7 で示される電子吸引基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、トリフルオロメチル基等が挙げられ、中でもフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニ

トロ基、トリフルオロメチル基等が好ましい。

一般式〔4〕、一般式〔6〕及び一般式〔7〕に於いて R_4 、 R_6 及び R_8 で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

- 5 一般式〔4〕、一般式〔6〕及び一般式〔7〕に於いて R_9 及び R_{10} で示される、ハロゲン原子の具体例としては、上記の R_4 、 R_6 及び R_8 で示されるハロゲン原子と同じものが挙げられ、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられ、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられ、炭素数2～5の直鎖状又は分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、イソブトキシカルボニルオキシ基、*sec*-ブトキシカルボニルオキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ基等が挙げられ、炭素数4～5の環状アセタール基としては、例えばテトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基等が挙げられる。上記の如く例示される R_9 及び R_{10} の中でも、夫々独立して水素原子、或いは、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基等が好ましい。
- 10 一般式〔6〕に於いて R_{10} で示される、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状の

アルコキシ基、炭素数 2～5 の直鎖状又は分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基及び炭素数 4～5 の環状アセタール基の具体例としては、上記の R₁₀ と同じものが挙げられる。

一般式 [12] に於いて示される炭素数 1～5 の直鎖状又は分枝状の

- 5 アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基等が挙げられる。

一般式 [12] の X に於いて示される炭素数 3～8 のハロアルキル基としては、炭素数 3～8 のアルキル基がハロゲン化（例えばフッ素化、

- 10 塩素化、臭素化、ヨウ素化等）されたもの等が挙げられる。炭素数 3～8 のアルキル基としては、例えば直鎖状、分枝状、環状の何れにてもよく、具体的には *n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、1-メチルペンチル基、*n*-ヘキシル基、
- 15 イソヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられ、これらがハロゲン化された具体的なものとしては 3-クロロプロピル基、3-プロモプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、4-クロロブチル基、5-クロロペンチル基、6-クロロヘキシル基、7-クロロヘプチル基、8-クロロオクチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ヘプタプロモプロピル基、ノナプロモブチル基、ウンデカプロモペンチル基、トリデカプロモヘキシル基、ペンタデカプロモヘプチル基、ヘプタデカプロモオクチル基等が挙げられる。
- 25

- 一般式〔12〕のXに於いて示される置換基を有してもよいアリール基としては、アリール基としては、例えば炭素数6～10のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えばハロゲン原子、ハロ低級アルキル基、
- 5 ニトロ基等が挙げられる。ここでいう、ハロゲン原子としては例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また、ハロ低級アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基がハロゲン化されたものが挙げられ、具体的には例えばクロロメチル基、プロモメチル基、トリフルオロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、3-ブromoプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、4-クロロブチル基、
- 10 5-クロロペンチル基、6-クロロヘキシル基等が挙げられる。

- 一般式〔13〕の R_{11} で示される酸不安定基としては、酸の作用により脱離し易く且つフェノール基とエーテル結合または炭酸エステル結合できるものであればよく、例えば tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-
- 15 メチルシクロヘキシル基、tert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

- 一般式〔1〕で示されるモノマー単位の実例としては、例えば p-ヒドロキシステレン、p-ヒドロキシ- α -メチルステレン等に由来するもの等が挙げられる。
- 20 一般式〔2〕で示されるモノマー単位の実例としては、例えばステレン、p-メチルステレン、m-メチルステレン、p-エチルステレン、p-n-プロピルステレン、p-イソプロピルステレン、p-n-ブチルステレン、p-イソブチルステレン、p-sec-ブチルステレン、p-tert-ブチルステレン等が挙げられ、好ましくはステレン、p-メチルステレン、m-メチルステレン、p-tert-ブチルステレン等に由来するもの等である。
- 25

一般式〔3〕で示されるモノマー単位の実例としては、例えばアク

リル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 *tert*-ペンチル、アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロピラニル、アクリル酸テトラヒドロフラニル、アクリル酸 1-アダマンチル、アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル、アクリル酸トリフェニルメチル、アクリル酸 1,1-ジフェニルエチル、アクリル酸 2-フェニル-2-プロピル、メタクリル酸 *tert*-ブチル、メタクリル酸 *tert*-ペンチル、メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロピラニル、メタクリル酸テトラヒドロフラニル、メタクリル酸 1-アダマンチル、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル、メタクリル酸トリフェニルメチル、メタクリル酸 1,1-ジフェニルエチル、メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル等が挙げられ、好ましくはアクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル、アクリル酸 1-アダマンチル、アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル、メタクリル酸 *tert*-ブチル、メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸 1-アダマンチル、メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル等に由来するもの等である。

一般式〔5〕で示されるポリマーの具体例としては、例えばポリ（*p*-ヒドロキシスチレン／スチレン／アクリル酸 *tert*-ブチル）、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン／スチレン／アクリル酸 *tert*-ペンチル）、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン／スチレン／アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル）、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン／スチレン／アクリル酸 テトラヒドロピラニル）、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン／スチレン／アクリル酸 1-アダマンチル）、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン／スチレン／アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル）、ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン／スチレン／アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル）等である。

- ル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 トリフェニルメチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1,1-ジフェニルエチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 2-フェニル-2-プロピル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 テトラヒドロピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 トリフェニルメチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 1,1-ジフェニルエチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/スチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/スチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシ

- スチレン/*m*-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、
ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルスチレン/アクリル酸 テトラヒ
ドロピラニル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルスチレン/アク
リル酸 1-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*m*-メチルスチ
レン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-
メチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒド
ロキシスチレン/*m*-メチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマン
チル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルスチレン/アクリル酸 4-
メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*m*-
メチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポ
リ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルスチレン/アクリル酸 トリフェニ
ルメチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルスチレン/アクリル
酸 1,1-ジフェニルエチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルス
チレン/アクリル酸 2-フェニル-2-プロピル)、ポリ (*p*-ヒドロキシ- α -
メチルスチレン/*p*-メチルスチレン/アクリル酸 *tert*-ブチル)、ポリ (*p*-
ヒドロキシ- α -メチルスチレン/*p*-メチルスチレン/アクリル酸 *tert*-
ベンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルスチレン/メタクリ
ル酸 *tert*-ブチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*m*-メチルスチレン/
メタクリル酸 *tert*-ブチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルス
チレン/メタクリル酸 *tert*-ベンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/
m-メチルスチレン/メタクリル酸 *tert*-ベンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシ
スチレン/*p*-メチルスチレン/メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、
ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*m*-メチルスチレン/メタクリル酸 1-メ
チルシクロヘキシル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-メチルスチレン
/メタクリル酸 テトラヒドロピラニル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン
/*p*-メチルスチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒド

- キシスチレン／*m*-メチルスチレン／メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-メチルスチレン／メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*m*-メチルスチレン／メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン
- 5 / *p*-メチルスチレン／メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*m*-メチルスチレン／メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-メチルスチレン／メタクリル酸 トリフェニルメチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-メチルスチレン／メタクリル酸 1,1-ジフェニルエ
- 10 チル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-メチルスチレン／メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル)、ポリ (*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／*p*-メチルスチレン／メタクリル酸 *tert*-ブチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／*p*-メチルスチレン／メタクリル酸 *tert*-ベンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 *tert*-ブチ
- 15 ル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 *tert*-ベンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (*p*-
- 20 ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 *tert*-ブチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン／*p*-エチルスチレン／アクリル酸 *tert*-ベンチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／メタクリル酸 *tert*-ブチル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／メタクリル酸 *tert*-ベン
- 25 チル)、ポリ (*p*-ヒドロキシスチレン／*p*-エチルスチレン／メタクリル酸

- 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-エチルスチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-エチルスチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-エチルスチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オ
- 5 キソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-エチルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-エチルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/アク
- 10 リル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチ
- 15 レン/アクリル酸 4-メチル-2-オキシ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-n-プロピルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-n-プロピルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシス
- 20 チレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポ
- 25 リ (p-ヒドロキシスチレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オキシ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルス

- チレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-n-プロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-イソプロピルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-イソプロピルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-n-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキ西斯チレン/p-n-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、

- ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-n-ブチルスチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/メタクリル酸メチルシクロヘキシル)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-イソブチルスチレン/メタクリル酸アダマンチル)、ポリ(p-

- ヒドロキシスチレン/p- イソブチルスチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p- イソブチルスチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、
- 10 ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-sec-ブチルスチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラ
- 15
- 20
- 25

- ピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 トリフェニルメチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 1,1-ジフェニルエチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 2-フェニル-2-プロピル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 トリフェニルメチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 1,1-ジフェニルエチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 2-フェニル-2-プロピル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン/p-tert-ブチルスチレン/メタクリル酸 tert-ペンチル) 等が挙げられる。

- これらの中でも、高解像性能、エッチング耐性が高い、例えばポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、

- ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン
- 5 /m-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、
- 15 ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル) 等が好ましく、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、
- 25 ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダ

- マンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 1-メチルシクロヘキシル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 1-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル)、ポリ (p-ヒドロキシスチレン/m-メチルスチレン/アクリル酸 4-メチル-2-オキソ-4-テトラピラニル) 等がより好ましい。これらのポリマーは単独でも、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

- 一般式 [5] で示されるポリマーの合成法は、一般式 [1] で示されるモノマー単位の基となるビニル化合物モノマー、一般式 [2] で示されるモノマー単位の基となるビニル化合物モノマー及び一般式 [3] で示されるモノマー単位の基となるビニル化合物モノマーを、最終的に得られたポリマー中の各モノマーに由来するモノマー単位の比率が上記した如くなるように混合し、モノマーに対して 1~10 倍容量の適当な溶媒、例えばトルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、メチルエチルケトン等に溶解し、窒素気流下でモノマーに対して 0.1~30 重量%の重合開始剤、例えばアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオ

ン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の存在下、50~150℃で1~20時間反応させることにより行なわれ、反応後は高分子取得の常法に従って処理することにより一般式〔5〕で示されるポリマーが得られる。

- 5 一般式〔5〕で示されるポリマーの重量平均分子量(Mw)は、通常 3,000~50,000、好ましくは 5,000~25,000、より好ましくは 5,000~20,000 である。また、その分散度(Mw/Mn)は、通常 1.0~3.5、好ましくは 1.0~2.5 である。

- 一般式〔13〕で示されるポリマーの具体例としては、例えばポリ(p-
10 ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ベンチルオキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルオキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-トリメチルシリルオキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/
15 p-tert-ブトキシカルボニルメトキシスチレン)等が挙げられ、中でも、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)等が好ましい。尚、これらポリマーを合成する方法としては、自体公知の方法、例えば特開平 4-221258 号公報、特開平 8-123032 号公報、特開平
20 10-53621 号公報等に記載の方法に準じて行えばよい。

一般式〔13〕で示されるポリマーの重量平均分子量(Mw)は、通常 3,000~50,000、好ましくは 5,000~25,000、より好ましくは 5,000~20,000 である。また、その分散度(Mw/Mn)は、通常 1.0~3.5、好ましくは 1.0~2.5 である。

- 25 一般式〔13〕で示されるポリマーは、一般式〔5〕で示されるポリマーと混合して用いられるが、その混合比率は、一般式〔5〕で示されるポ

リマーと一般式〔13〕で示されるポリマーとの比率として、通常95：5～60：40であり、好ましくは90：10～70：30である。

- 一般式〔13〕で示されるポリマーと一般式〔5〕で示されるポリマーとを混合して用いる場合には、上記の一般式〔5〕を合成する際に一般式〔13〕を上記した如き比率となるように予め添加しておいてもよく、調製した一般式〔5〕と調製した一般式〔13〕とを上記した如き比率になるように混合してもよい。これらのうち、調製のし易さの点から後者の方がより好ましい。

- 本発明のレジスト組成物に於いては、前記のコポリマーの他、一般式〔4〕で示される放射線照射により酸を発生する感光性化合物（以下、『酸発生剤』と略記する。）が主要な構成成分となる。一般式〔4〕で示される酸発生剤は、カウンターアニオン部の芳香環のm（メタ）-位に少なくとも1個以上の電子吸引性基が導入されているため、強い酸性度を有するスルホン酸を発生させることができる。該カウンターアニオン部の好ましいものとしては、例えばペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

- 上記一般式〔4〕で示される酸発生剤は、強酸を発生すると共に現像液に対する溶解阻害効果が極めて高い一般式〔6〕で示される酸発生剤と、強酸を発生し現像液に対する溶解阻害効果は一般式〔6〕のものに比べて弱いが高感度化に付与する一般式〔7〕で示される酸発生剤とに大別され、一般式〔6〕で示される酸発生剤及び一般式〔7〕で示される酸発生剤を夫々単独で用いてもよいが、一般式〔6〕で示される酸発生剤と一般式〔7〕で示される酸発生剤とを夫々1種類以上混合して用いることで、更に高感度化、高解像性能が達成出来、解像パターンの形状も良好となるので、両者を混合して用いることが特に好ましい。

一般式〔6〕で示される酸発生剤及び一般式〔7〕で示される酸発生剤を混合して用いる場合の酸発生剤の組み合わせとしては、下記の一般式〔6〕で示される酸発生剤の具体例及び一般式〔7〕で示される酸発生剤の具体例から夫々1種以上を選択して用いればよい。また、その場合の一般式〔6〕で示される酸発生剤と一般式〔7〕で示される酸発生剤の混合比率は、重量比で2:1~1:5の範囲であることが好ましい。

一般式〔6〕で示される酸発生剤の具体例としては、例えばジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4-ジメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジ

- クロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-エチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-エチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-エチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-エチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-n-プロピルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-n-プロピルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-イソプロピルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-イソプロピルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-n-ブチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-n-ブチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-イソブチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-イソブチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-sec-ブチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-sec-ブチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-tert-ブチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフ

- エニル 4-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル 4-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス (4-メチルフェニル) スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス (4-メチルフェニル) スルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス (4-メチルフェニル) スルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス (4-エチルフェニル) スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス (4-*n*-プロピルフェニル) スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス (4-イソプロピルフェニル) スルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリス (4-イソプロピルフェニル) スルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリス (4-イソプロピルフェニル) スルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4-メチルフェニル) フェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス (4-メチルフェニル) フェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ビス (4-メチルフェニル) フェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4-メチルフェニル) フェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられ、好ましくは、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェ

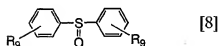
- ニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-
- 5 メチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート等であり、より好ましくはジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼン-
- 10 ルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼン-
- 15 メチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等である。

- 一般式〔7〕で示される酸発生剤の具体例としては、例えばトリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホ-
- 20 ニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が挙げられ、好ましくはトリフェ-
- 25 ニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェ

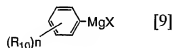
- ニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート等であり、より好ましくはトリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロメチルベンゼンスルホネート等である。

一般式〔4〕（又は一般式〔6〕，一般式〔7〕）で示される酸発生剤は、例えば下記で示されるような方法等によって合成出来る。

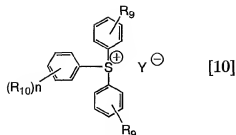
即ち、一般式〔8〕



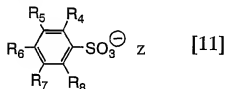
- 〔式中、 R_9 は前記と同じ。〕で示される化合物を例えば塩化メチレン、臭化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の溶媒、又はこれらと、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメチルエタン等のエーテル類との混合溶媒に溶解し、これに一般式〔8〕で示される化合物の 0.5～3 倍モルの下記一般式〔9〕



- 〔式中、 R_{10} 及び n は前記と同じであり、 X はハロゲン原子を表す。〕で示されるグリニャール試薬を -10～100℃ で添加した後、0～100℃ で 0.5～10 時間攪拌反応させる。反応終了後、反応液を 0～30℃ で例えば臭化水素酸水溶液、塩酸水溶液又はヨウ化水素酸水溶液等のハロゲン化水素酸水溶液で処理することにより、下記一般式〔10〕



[式中、 R_9 及び R_{10} は前記と同じであり、 Y はハロゲン原子を表す。]
 で示される化合物が得られる。得られた化合物を例えば塩化メチレン、
 メタノール、エタノール、イソプロパノール、水又はこれらの混合溶媒
 に溶解し、これに 0.9~1.5 モルの下記一般式 [11]



- 5 [式中、 $R_4 \sim R_8$ は前記と同じであり、 Z は Ag^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、
 テトラメチルアンモニウム等のカウンターカチオンを表す。] で示
 される有機スルホン酸塩を添加し、0~50℃で0.5~20時間攪拌反応さ
 せれば一般式 [4] (又は一般式 [6]、一般式 [7]) で示される化合物
 が得られる。
- 10 一般式 [12] で示される化合物の具体例としては、例えばジフェ
 ニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨ
 ードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル
 ヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨ
 ードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨード
 15 ニウム 2-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム
 3-フルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 4-フルオ
 ロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2,4,5-トリクロロ

- ベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2,5-ジクロロベンゼ
ンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2-ニトロベンゼンスルホ
ネート、ジフェニルヨードニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、
ジフェニルヨードニウム 4-ニトロベンゼンスルホネート、ジフェニ
5 ルヨードニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨ
ードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル
ヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェ
ニルヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ
フェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
10 ート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホ
ネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオク
タンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ペンタフルオ
ロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 2,4-ジ
フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム
15 2-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム
3-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム
4-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム
2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニ
ウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨ
20 ードニウム 2-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨ
ードニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨ
ードニウム 4-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨ
ードニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニル
ヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-メ
25 チルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
ート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 4-トリフルオロメチルベン

- ゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム
- 5 ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 2-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 3-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ジ
- 10 4-エチルフェニルヨードニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 2-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 4-ニトロベンゼンスル
- 15 ホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-エチルフェニルヨードニウム
- 20 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム
- 25 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム 2-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨ

- ードニウム 3-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニル
ヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェ
ニルヨードニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-
プロピルフェニルヨードニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、
5. ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム 2-ニトロベンゼンスルホネート、
ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、
ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム 4-ニトロベンゼンスルホネート、
ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネ
ート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベ
ンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニウム 3-トリフ
10 ルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェニルヨードニ
ウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-プロピルフェ
ニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
ート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンス
15 ルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム ヘプタデカフ
ルオロオクタンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニ
ウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェ
ニルヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプ
ロピルフェニルヨードニウム 2-フルオロベンゼンスルホネート、ジ
20 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 3-フルオロベンゼンスルホネ
ート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 4-フルオロベンゼ
ンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 2,4,5-トリク
ロロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム
2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨ
ードニウム 2-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェ
25 ニルヨードニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピル

- フェニルヨードニウム 4-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-イソプロピルフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム ノナフルオロプタンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 2-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 3-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 2,4,5-トリクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 2-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 4-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ブチルフェニルヨードニウム

- ウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタン
スルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム ペンタフル
5 オロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム
2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨ
ードニウム 2-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェ
ニルヨードニウム 3-フルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベン
チルフェニルヨードニウム 4-フルオロベンゼンスルホネート、ジ
10 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム 2,4,5-トリクロロベンゼン
スルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム 2,5-ジクロ
ロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム 2-
ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニ
ウム 3-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨ
15 ドニウム 4-ニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェ
ニルヨードニウム 3,5-ジニトロベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベン
チルフェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
ート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチ
ルベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェニルヨードニウム
20 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-tert-ベンチルフェ
ニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート
等が挙げられ、中でもジフェニルヨードニウム ノナフルオロブタン
スルホネート、ジフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタ
ン
スルホネート、ジフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼン
25 スルホネート、ジフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベン
ゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメ

チルベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等が好ましい。

尚、一般式〔12〕で示される酸発生剤は、自体公知の方法、例えば James.V.Crivello;Julia.H.W.Lam、Macromolecules,1977 年,10 巻(6号),1307 ~ 1315 頁 ; James.V.Crivello;Julia.H.W.Lam、J.Org.Chem,1978 年,43 巻(15 号),3055~3058 頁等に記載の方法に準じて合成すればよい。

上記した一般式〔12〕で示される酸発生剤は、一般式〔4〕(或いは一般式〔6〕又は/及び〔7〕)で示される酸発生剤と混合して用いられるが、その比率は、通常 50 : 1 ~ 1 : 5、好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 2 である。

また、一般式〔12〕で示される酸発生剤と一般式〔4〕(或いは一般式〔6〕又は/及び〔7〕)で示される酸発生剤とを混合する方法としては、上記した如き比率となるように一般式〔12〕で示される酸発生剤と一般式〔4〕で示される酸発生剤とを混合すればよい。

本発明のレジスト組成物に於いて、ポリマー成分と酸発生剤との混合比としては、ポリマー100重量部に対して酸発生剤は通常 1~30 重量部、好ましくは 1~20 重量部である。

本発明のレジスト組成物には前記のポリマー及び酸発生剤の他、溶剤、有機塩基化合物が使用され、必要に応じて界面活性剤、溶解補助剤等の添加物が使用される。

- 本発明に係る溶剤としては、本発明のポリマー、酸発生剤、及び塩基性化合物、要すれば界面活性剤、溶解補助剤等を溶解可能なものであれば何れにてもよいが、通常、成膜性が良好なものが使用され、例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレン
- 5 グリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、酢酸 2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のカルボン酸エステル類、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類、1,4-ジオキサン等の環状エーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル等のエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド等
- 10 が挙げられ、中でもプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等が好ましい。また、これらは単独で用いても、2 種以上組み合わせて用いてもよい。
- 15

- 本発明に係る溶剤の量としては、ポリマー 1 重量部に対して通常 3 ~
- 20 40 重量部、好ましくは 5 ~ 20 重量部である。

- 本発明に係る有機塩基性化合物はパターン形成を良好にするための感度調整、レジスト組成物自体の保存安定性向上等の目的で使用されるが、具体的には例えばピリジン、ピコリン、ルチジン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリピリジン等のピリジン化合物、例えばトリエチルアミン、トリ n-ブチルアミン、トリ n-オクチルアミン、ジオクチルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミ
- 25

- ン、トリベンジルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン等の第3級アルキルアミン、例えば N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン等の脂環状アミン、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の第3級
- 5 トリアルカノールアミン、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、例えばポリビニルピリジン、ポリ(ビニルピリジン/メタクリル酸メチル)等のビニルピリジンポリマー等が挙げられ、中でも α , α' , α'' -トリピリ
- 10 ジン、ジオクチルメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン等が好ましい。これらは単独で用いても、2種以上組み合わせ

- 界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコールジステアレート、
- 15 ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のノニオン系界面活性剤、フッ素含有カチオン系界面活性剤、フッ素含有ノニオン系界面活性剤、フッ素含有アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤
- 20 等が挙げられる。本発明に於いては、前記の界面活性剤の内、レジスト膜の成膜性が良好な、例えばフロラード(住友スリーエム(株)商品名)、サーフロン(旭硝子(株)商品名)、ユニダイン(ダイキン工業(株)商品名)、メガファック(大日本インキ(株)商品名)、エフトップ(トーケムプロダクツ(株)商品名)等のフッ素含有ノニオン系界面活性剤、
- 25 ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンセチルエーテル等が好ましい。

本発明に係る塩基性化合物及び界面活性剤の使用量は何れのレジストに於いてもポリマーの全重量に対して夫々通常 0.000001~1 重量%、好ましくは 0.00001~0.5 重量%である。

本発明のレジスト組成物に於て必要に応じて使用される溶解補助剤として、例えば N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。これらは、単独で用いても、適宜 2 種以上組合せて用いてもよい。

本発明に係る溶解補助剤の使用量としては、通常この分野で使用される使用量から適宜選択して用いればよい。

本発明のレジスト組成物を用いてパターン形成を行う際に使用することが出来る放射線としては、電子線、極紫外線（1~30nm帯）、X線、F₂ レーザー（157nm）、Kr F エキシマレーザー（248nm）、Ar F エキシマレーザー（193nm）、i 線光（365nm）等であるが、好ましくは電子線、極紫外線又はX線等が用いられ、より好ましくは電子線が用いられる。

本発明のレジスト組成物を用いてパターン形成を行うには、例えば以下のごとく行えば良い。

即ち、本発明のレジスト組成物を、回転塗布（スピンコート）等によってシリコンウエハー等の半導体基板上に塗布した後、ホットプレート上で 70~150℃、60~120 秒間加熱処理（ブレバーク）して膜厚 0.1~1.0 μm のレジスト膜を形成する。次いで、目的のパターンを形成させるため該レジスト皮膜に電子線等の放射線を、要すれば高真空下で照射する。照射後、ホットプレート上で 70~150℃、60~120 秒間加熱処理（PEB）を行った後、アルカリ現像液を用いて 30~120 秒間、スプレー法、バド

ル法又はディップ法等により現像、水洗して所定のレジストパターンを形成させる。

尚、アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン、

- 5 テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、0.01~20 重量%、好ましくは1~5%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液を使用すればよく、特に好ましいものは、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適宜添加してもよい。

- 本発明のレジスト組成物は、一般式〔1〕で示されるモノマー単位、一般式〔2〕で示されるモノマー単位及び酸不安定基を有する一般式〔3〕に示されるモノマー単位を構成成分とするポリマー（例えば、一般式〔5〕で示されるポリマー）1種以上と、一般式〔4〕に示される酸発生剤1種以上（例えば、一般式〔6〕で示される酸発生剤と一般式〔7〕で示される酸発生剤との混合物）と、塩基性化合物及び溶媒とから構成されるもの、更にポリマーとして一般式〔13〕で示されるポリマーを有するもの、更に放射線照射により酸を発生する化合物として一般式〔12〕で示される酸発生剤を有するもの等であり、放射線照射部位では発生した
- 15 酸が加熱作用により酸不安定基が解離して、カルボン酸を生成し、これにより該ポリマーがアルカリ可溶性となり、ボジ型のレジストパターンを形成するものである。

- 該ポリマーは、酸存在下でも加熱しなければ分解解離しない酸不安定基を懸垂しているため、酸存在下では非加熱状態でも直ちに分解する非
- 25 環状のアセタール基等を酸不安定基として懸垂するポリマーと比較すると、電子線照射中のアウトガス発生によるビームの揺らぎを引き起こす

恐れが少なく、高真空下でも良好なパターンを形成することができる。
又、スチレン単位の芳香環にアルキル基を導入したものや、(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基に有橋脂環式炭化水素基を導入したもの等をポリマー中に導入することにより(一般式〔5〕で示されるポリマー)、この種のポリマーの欠点であるエッチング耐性不足を解消することも可能である。更に、一般式〔13〕で示されるポリマーを加えることにより、パターン形成時の露光マージンを拡大し照射部のパターンのバラツキを抑える事ができ、その結果精度の高いパターン形成が可能となる。

- 10 また、該酸発生剤は、カルボン酸エステルを低エネルギー照射量(高感度)で解離させると共に酸の揮発性や移動性を極力少なくさせることを目的として芳香族スルホニウム塩を使用し、そのカウンターアニオン部位には、特に強い酸性度を有する芳香族スルホン酸を生成させるために、芳香環のm-位に少なくとも1個以上の電子吸引性基(例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基等)が導入してある。これ
- 15 により、生成した酸の揮発や移動が少なくなり、PED (post exposure delay) 等従来から問題であった点を解消している。又、カチオン部位に、現像液に対する溶解阻害効果が極めて高く且つ限界解像領域でパターン潰れ防止効果のある、芳香環にアルキル基を導入した置換アリールスル
- 20 ホニウム(即ち、一般式〔6〕で示される酸発生剤)と、溶解阻害効果は弱いが高感度化に付与する無置換アリールスルホニウム(一般式〔7〕で示される酸発生剤)とを併用することで、レジスト組成物の高感度化、高解像性が達成出来、また得られるパターン形状も良好とすることができる。また、上記したような、芳香環にアルキル基等を導入した置換ア
- 25 リールスルホニウム若しくは無置換アリールスルホニウム又はこれらを併用した酸発生剤に、更に酸発生効率が高いので極めて高感度化に付与

するジフェニルヨードニウム塩（即ち、一般式〔12〕で示される酸発生剤）を併せて用いることにより、更にレジスト組成物の高感度化を可能とする。更に、これら酸発生剤は、貯蔵安定性の面の問題もない。

- 本発明のレジスト組成物は、上記したようなポリマー及び酸発生剤を
- 5 適宜組み合わせることで、両者の特徴部、即ちポリマーの改良による、高真空下での良好なパターン形成及び露光マージンの拡大（露光裕度の向上）による精度の高いパターン形成、並びに酸発生剤の改良によるレジスト組成物の高感度化及び高解像性、を有するものであり、半導体素子等の製造に於ける超微細加工技術に適合し、且つ、高解像
- 10 性、高感度化並びに良好なパターン形状を可能にする有用なレジスト組成物である。

以下に合成例、実施例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない

15

実施例

合成例1 ポリ（p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル）の合成

- p-ヒドロキシスチレン 84.1g、スチレン 20.8g 及びアクリル酸 tert-ブチル 12.8g をイソプロパノール 400mL に溶解し、これにアゾビスイソブチロニトリル 14.1g を添加し、窒素気流下 80℃ で 6 時間反応させた。
- 20 反応後、該反応液を水 10L 中に注入して沈殿させ、析出結晶を濾取、減圧乾燥して、微褐色粉末晶のポリ（p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 tert-ブチル）95g を得た。得られた共重合体をポリマー 1 とした。また、ポリマー 1 における、p-ヒドロキシスチレン単位、スチレン
- 25 単位及びアクリル酸 tert-ブチル単位の構成比率は、 ^{13}C NMR の測定結果から約 7:2:1 であった。また、ポリスチレンを標準としたゲルパー

ミエーションクロマトグラフィーの測定結果から、共重合体の重量平均分子量(Mw)は約 10,000、分散度(Mw/Mn)は約 1.9 であった。

合成例 2 ポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル) の合成

- 5 上記合成例 1 のスチレンを p-メチルスチレン 23.6 g に代えた以外は合成例 1 と同様に合成、後処理して、微褐色粉末晶のポリ (p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸 tert-ブチル) 96 g を得た。得られた共重合体をポリマー 2 とした。ポリマー 2 における、p-ヒドロキシスチレン単位、p-メチルスチレン単位及びアクリル酸 tert-ブチル単位
- 10 の構成比率は、 ^{13}C NMR の測定結果から約 7 : 2 : 1 であった。また、ポリスチレンを標準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果から、共重合体の重量平均分子量(Mw)は約 10,500、分散度(Mw/Mn)は約 1.85 であった。

- 合成例 3 ポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル) の合成
- 15

- p-ヒドロキシスチレン 87.7g、スチレン 18.7g 及びアクリル酸 1-アダマンチル 18.6 g をイソプロパノール 400mL に溶解し、これに 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオン酸メチル) [和光純薬工業 (株) 製、商品名 : V-601] 10.0 g を添加し、窒素気流下 80℃ で 6 時間反応させた。反応後、該反応液を水 10L 中に注入して沈殿させ、析出結晶を濾取、減圧乾燥して、微褐色粉末晶のポリ (p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル) 100 g を得た。得られた共重合体をポリマー 3 とした。ポリマー 3 における、p-ヒドロキシスチレン単位、スチレン単位及びアクリル酸 1-アダマンチル単位の構成比率は、 ^{13}C NMR の測定
- 25 結果から約 73 : 18 : 9 であった。また、ポリスチレンを標準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果から、共重合体の重量

平均分子量(Mw)は約 9,800、分散度(Mw/Mn)は約 1.80 あった。

合成例 4 ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート合成

- (1)ジフェニルスルホキシド 24.0g を窒素雰囲気下でテトラヒドロフラン 600mL に溶解した後、クロロトリメチルシラン 31.5g を注入した。そこに、常法により 2-プロモメシチレン 60g 及びマグネシウム 4.70g から調製したグリニャール試薬を、氷冷下で滴下した後、同温度で 3 時間反応させた。反応終了後、該反応液に 24%臭化水素酸水溶液 480mL を 0 ~ 5℃で滴下し、更にトルエン 600mL を注入して攪拌した。その後、分離した有機層を 12%臭化水素酸水溶液 120mL で 2 回抽出して水層と合わせた後、更に塩化メチレン 480mL で 3 回抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に減圧濃縮して、白色結晶のジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムプロマイド 22.0g を得た。得られた結晶の融点及びNMRの測定結果を以下に示す。
- 融点：199~200℃
- ¹HNMR(CDCl₃) δ ppm : 2.36(6H, s, CH₃ × 2)、2.43(3H, s, CH₃)、7.21(2H, 7.69-7.74(4H, m, Ar-H)、7.75-7.79(6H, m, Ar-H)
- (2)上記(1)で得られたジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムプロマイド 19.3g(0.05 mol)をメタノール 100mL に溶解し、これにペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩 20.9g(0.065 mol)を加え、室温下で 4 時間攪拌反応させた。反応後、該反応液を濃縮し、残さに水 100mL 及び塩化メチレン 100mL を注入して攪拌、静置した。分離した有機層を分取し、水洗(100mL×1、50mL×1)後、無水 MgSO₄ で乾燥した。乾燥剤を濾別後、減圧濃縮して、白色結晶のジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 26.8g を得た。得られた結晶を酸発生剤 1 とし

た。酸発生剤 1 の融点及び NMR の測定結果を以下に示す。

融点：132～133℃

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm：2.31(6H, s, $\text{CH}_3 \times 2$)、2.41(3H, s, CH_3)、
7.08(2H, s, Ar-H)、7.50-7.51 (4H, s, Ar-H)、7.63-7.82(6H, m, Ar-H)

- 5 合成例 5 トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート合成

合成例 4 の(1)の 2-ブロモメシチレン 60g をブロモベンゼン 47.3g に代えた以外は合成例 4 の(1)と同様に反応、後処理して、白色結晶のトリフェニルスルホニウムブロマイド 20.2g を得た。得られた結晶の融点及

- 10 び NMR の測定結果を以下に示す。

融点：288-290℃

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm：7.72-7.89(15H, m, Ar-H)

(2)上記(1)で得られたトリフェニルスルホニウムブロマイド 17.2g(0.05 mol)とペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩

- 15 20.9g(0.065 mol)とを用いて合成例 4 の(2)と同様に反応、後処理して、無色粘稠油状物のトリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート 19.1g を得た。得られた結晶を酸発生剤 2 とした。酸発生剤 2 の NMR の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ ppm：7.25-7.80(15H, m, Ar-H)

- 20 合成例 6 ～ 1 1

上記合成例 4 の操作法に準じて本発明に係る各種酸発生剤（酸発生剤 3 ～ 8）を合成した。得られた各酸発生剤の物性を下記表 1 に示す。

表 1

合成例	化合物名	外観・融点	¹ HNMR(CDCl ₃) δ ppm
6 (酸発生物 3)	ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェ ニルスルホニウム 2,5-ジク ロベンゼンスルホネート	微黄色、 粘稠油状物	2.30(6H, s, CH ₃ × 2), 2.40(3H, s, CH ₃), 7.13-7.29(4H, m, Ar-H), 7.62-7.71(10H, m, Ar-H), 8.02(1H, s, Ar-H)
7 (酸発生物 4)	ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェ ニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼン スルホネート	無色鱗片状晶 (アセトンから再 結晶)	2.31(6H, s, CH ₃ × 2), 2.40(3H, s, CH ₃), 7.17(2H, s, Ar-H), 7.37-7.39(1H, d, Ar- H), 7.48-7.50(1H, d, Ar-H), 7.62- 7.73(10H, m, Ar-H), 8.05-8.07(1H, d, Ar- H), 8.13(1H, s, Ar-H)
8 (酸発生物 5)	ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェ ニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート	微黄色、 粘稠油状物	2.33(6H, s, CH ₃ × 2), 2.41(3H, s, CH ₃), 7.19(2H, s, Ar-H), 7.43-7.47(1H, t, Ar- H), 7.63-7.75(10H, m, Ar-H), 8.03- 8.10(2H, d, Ar-H), 8.23-8.25(1H, d, Ar- H), 8.64(1H, s, Ar-H)
9 (酸発生物 6)	トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホ ネート	微黄色結晶	7.15(1H, d, Ar-H), 7.27(1H, d, Ar-H), 7.65-7.80(15H, m, Ar-H), 8.11(1H, s, Ar- H)
10 (酸発生物 7)	トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロメチルベン ゼンスルホネート	白色結晶 127-128°C	7.61-7.69(16H, m, Ar-H), 8.36(2H, s, Ar- H)
11 (酸発生物 8)	ジフェニル-4-メチルフェニルス ルホニウム ベンタフルオロ ベンゼンスルホネート	無色、 粘稠油状物	2.47(3H, s, CH ₃), 7.48-7.50(2H, d, Ar- H), 7.66-7.76(12H, m, Ar-H)

合成例 1 2 ポリ (p-ヒドロキシスチレン/ p-tert-ブトキシスチレン)
の合成

- p-アセトキシスチレン 56.7g と p-tert-ブトキシスチレン 26.4g とを
- 5 イソプロパノール 400mL に溶解し、更にこれに 2,2'-アゾビス (2-メチ
ルプロピオン酸メチル) [和光純薬工業 (株) 製、商品名: V-601] 8.3
g を添加し、窒素気流下 80°C で 6 時間反応させた。反応後、得られた反
応溶液を水 10L 中に注入して沈殿させ、析出晶を濾取した。得られた
結晶をメタノール 450ml に添加した後、15% テトラメチルアンモニウム
- 10 ヒドロキシド水溶液 234g を注入して、攪拌しながら 4 時間還流下に反
応させた。得られた溶液を、室温まで冷却した後、氷酢酸 12.9g を滴下
して中和し、その中性溶液を水 10L 中に注入して沈殿させ、析出晶を
濾取した。その後、減圧乾燥して、白色粉末晶のポリ (p-ヒドロキシス
チレン/p-tert-ブトキシスチレン) 42.6g を得た。得られた結晶をポリマ
ー A 1 とした。次いで、ポリマー A 1 における p-ヒドロキシスチレン単
- 15

位と p-tert-ブトキシシチレン単位の構成比率は、 ^{13}C NMR 測定から約 7:3 であった。また、ポリシチレンを標準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定からポリマー A 1 の重量平均分子量(Mw)は約 9,500、分散度(Mw/Mn)は約 1.75 であった。

- 5 合成例 1 3 ポリ (p-ヒドロキシシチレン/ p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン) の合成

ポリ(p-ヒドロキシシチレン)[日本曹達(株)製、重量平均分子量(Mw) 約 15,000:分散度(Mw/Mn) 約 1.05]50.0g を酢酸エチル 250ml に溶解し、更にそこに二炭酸ジ tert-ブチル 14.8g 及びピリジン 11.0g を添加し、室
10 温で 4 時間反応させた。次いで、反応溶液を減圧濃縮し、それらをアセトン 250ml に溶解させた後、該アセトンを水 3L 中に注入し、結晶を析出させ、その結晶を濾取、減圧乾燥して、白色粉末晶のポリ(p-ヒドロキシシチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン) 50.8g を得た。得られた結晶をポリマー A 2 とした。ポリマー A 2 における p-ヒドロキ
15 シチレン単位と p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン単位の構成比率は、 ^{13}C NMR 測定から約 85:15 であった。また、ポリシチレンを標準としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定からポリマー A 2 の重量平均分子量(Mw)は約 16,500、分散度(Mw/Mn)は約 1.05 であった。

- 20 合成例 1 4 ジフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

ジフェニルヨードニウム ブロマイド 3.61g(0.01 モル)及び酸化銀 1.62g(0.007 モル)をメタノール 100ml に懸濁させ、室温で 2 時間攪拌反応させた。次いで、そこにノナフルオロブタンスルホン酸 4.2g(0.014 モル)を室温で滴下し、同温度で 2 時間攪拌反応させた。得られた反応液を濾過、減圧濃縮し、その残渣 6.4g をカラムクロマト [ワコーゲル C-200、
25

溶離液：塩化メチレン／メタノール=9/1(v/v)] で分離してジフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートの無色結晶 4.6g を得た。得られた結晶を酸発生剤 B 1 とした。酸発生剤 B 1 の融点及び NMR の測定結果を以下に示す。

5 融点：85-86℃

^1H NMR(DMSO- d_6) δ ppm : 7.43~7.47(4H, t, Ar-H), 7.59~7.63(2H, t, Ar-H), 7.98~8.00(4H, t, Ar-H)

合成例 15 ジ-*p*-トリルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートの合成

- 10 (1) 無水酢酸 68.4g(0.67 モル)とトルエン 33.2g(0.36 モル)とを混合、冷却し、5℃以下として、そこにヨウ素酸カリウム 32.1g(0.15 モル)を添加した。次いで、得られた混合溶液に、無水酢酸 34.2g(0.33 モル)に濃硫酸 38.5g(0.39 モル)を 20℃以下で滴下混合して得られた溶液を、-5~5℃で 3 時間要して滴下した。得られた反応溶液を 0~5℃で 30 分攪拌した
- 15 後、20~25℃に保ちながら 4 時間攪拌反応させた。その後、該反応溶液を室温で一夜放置後、25℃以下で攪拌しながら水 112.5ml に滴下した。次いで、該反応溶液をイソプロピルエーテルで洗浄(35ml×2)した後に、イソプロピルアルコール 25ml を注入し、更に臭化ナトリウム水溶液 (NaBr 15.4g/H₂O 37.5ml)を室温で滴下した。その後、室温で 30 分攪拌
- 20 した後、析出晶を濾過、水洗(60ml×1)、イソプロピルアルコール洗浄(25ml×1)、減圧乾燥してジ-*p*-トリルヨードニウム プロマイド 33.4g の微黄色粉末末晶を得た。得られた結晶の NMR の測定結果を以下に示す。
- ^1H NMR(DMSO- d_6) δ ppm : 2.33(6H, s, CH₃), 7.13~7.15(4H, d, Ar-H), 7.83~7.85(4H, d, Ar-H)
- 25 (2)上記(1)で得たジ-*p*-トリルヨードニウム プロマイド 5.85g(0.015 モル)及び酸化銀 2.43g(0.0105 モル)をメタノール 150ml に懸濁させ、室温

- で 2 時間攪拌し、次いで得られた懸濁液にノナフルオロブタンスルホン酸 6.3g(0.021 モル)を注入して室温で 2 時間攪拌反応した。反応後、該反応液を濾過、減圧濃縮して得られた残渣 11.5g をカラムクロマト [ワコーゲル C-200、溶離液：塩化メチレン／メタノール=9/1(v/v)] で分離
- 5 してジ-p-トリルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネートの微黄色粉末晶 5.4g を得た。得られた結晶を酸発生剤 B 2 とした。酸発生剤 B 2 の融点及び NMR の測定結果を以下に示す。

融点：104~105℃

- ¹HNMR(DMSO-d₆) δ ppm：2.39(6H, s, CH₃×2), 7.25~7.26(4H, d, Ar-H), 7.83~7.85(4H, d, Ar-H)
- 10

合成例 16 ジフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネートの合成

- ジフェニルヨードニウム クロライド 3.8g(0.012 モル)を水 40ml に懸濁させ、更にペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩 4.8g(0.015 モル)及びクロロホルム 8ml を添加し室温で 4 時間攪拌反応させた。4 時間の攪拌の後、そこにメタノール 35ml を注入し室温で 1 時間攪拌反応させた。得られた反応液にクロロホルム 30ml を注入、攪拌した後、静置、分液して有機層を分取し、水洗(50ml×6)後減圧濃縮した。その残渣をカラムクロマト分離 [ワコーゲル C-200、溶離液：
- 15 塩化メチレン／メタノール=9/1(v/v)] してジフェニル ペンタフルオロベンゼンスルホネートの微黄色結晶 1.0g を得た。得られた結晶を酸発生剤 B 3 とした。酸発生剤 B 3 の融点及び NMR の測定結果を以下に示す。
- 融点 163-170℃

- ¹HNMR(DMSO-d₆) δ ppm：7.51~7.55(4H, t, Ar-H), 7.65~7.67(2H, d, Ar-H), 8.23~8.25(4H, t, Ar-H)
- 25

合成例 17 ジ-p-トリルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスル

ホネートの合成

- 合成例 15(1)で得たジ-p-トリルヨードニウム プロマイド 4.3g(0.011 モル)及び酸化銀 1.78g(0.008 モル) をメタノール 110ml に懸濁し室温で 2 時間攪拌反応させた。次にこの懸濁液に、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩 4.8g(0.015 モル)を水 100ml に溶解し濃塩酸 3.0g(0.03 モル)を注入後減圧濃縮して得られた固形物を添加し、室温で 2 時間攪拌反応させた。攪拌後、減圧濃縮し、残渣に塩化メチレン 100ml 及び水 100ml を注入し 1 時間攪拌した。その後、そこから不溶物を濾別し、静置、分液して有機層を分取し、水洗(50ml×4)した後、減圧濃縮した。得られた暗褐色油状の残渣 4.2g をカラムクロマト分離 [ワコーゲル C-200、溶離液：塩化メチレン/メタノール=9/1(v/v)] してジ-p-トリルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネートの微黄色結晶 2.9g を得た。

- 得られた結晶を酸発生剤 B 4 とした。酸発生剤 B 4 の融点及び NMR の測定結果を以下に示す。

融点：125～135℃

¹HNMR(DMSO-d₆) δ ppm : 2.36(6H, s, CH₃×2), 7.17～7.19(4H, d, Ar-H), 7.84～7.86(4H, d, Ar-H)

実施例 1

- 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤1)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して以下のようにパターンを形成した。

- レジスト組成物を $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、シリコン基板上にスピコートした後、 130°C 90 秒間ホットプレート上でプレバークし、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のレジスト膜を得た。ついで EB 直描機（加速
- 5 電圧 50keV ）で高真空下で照射しパターンを描画した。次いで 120°C 60 秒間ホットプレート上でバークした後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像を行い、水洗してレジストパターンを形成した。その結果、 $6.2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L\&S ($1.0\mu\text{m L\&S}$) パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。尚、 100nm L\&S
- 10 パターンでの露光裕度は 6%であった。

実施例 2

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/ステレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	6.0g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤2)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 15 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $4.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L\&S ($0.1\mu\text{m L\&S}$) パターンが得られた。また、その形状は、膜表層部が少し丸みを帯びていた。尚、 100nm L\&S パターンでの露光裕度は 5%であった。

実施例 3

- 20 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 4

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロ ベンゼンスルホネート(酸発生剤3)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $7.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S パターンが得ら

- 5 れた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 4

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 5

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオ ロメチルベンゼンスルホネート(酸発生剤4)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 10 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $7.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 5

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 6

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-ニトロベンゼンスルホネート(酸発生剤5)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $7.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 6

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 7

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート (酸発生剤6)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $3.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 110nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、膜表層部が少し丸みを帯びていた。

実施例 7

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 8

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロメチルベンゼン スルホネート(酸発生剤7)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $4.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S パターンが得ら

- 5 れた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 8

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 9

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフル オロベンゼンスルホネート (酸発生剤1)	0.1g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤2)	0.2g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 10 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。尚、100nm L&S パターンでの露光裕度は 8%であった。

実施例 9

- 15 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 0

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー2)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤1)	0.1g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤2)	0.2g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.02g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 1 0

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 1

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 1-アダマンチル) (ポリマー3)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤1)	0.1g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤2)	0.2g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.02g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	40.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 1 1

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 2

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベンゼ ンスルホネート(酸発生剤8)	0.3g
$\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリピリジン	0.005g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $7.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。尚、100nm L&S パターンでの露光裕度は 8%であった。

実施例 1 2

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 3

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムベンタフルオロベン ゼンスルホネート (酸発生剤8)	0.15g
トリフェニルスルホニウム 2,5-ジクロロベンゼンスルホネート (酸発生剤6)	0.15g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $5.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S パターンが得られた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 1 3

- 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 4

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベン ゼンスルホネート (酸発生剤8)	0.15g
トリフェニルスルホニウム3,5-ジトリフルオロメチルベンゼン スルホネート (酸発生剤7)	0.15g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成
を行なった。その結果、 $5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S パターンが得ら
れた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 1 4

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 5

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-メチルスチレン/アクリル酸tert-ブ チル) (ポリマー2)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロ メチルベンゼンスルホネート(酸発生剤4)	0.1g
トリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤2)	0.2g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成
を行なった。その結果、 $5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S パターンが得ら
れた。また、その形状は、ほぼ矩形であった。

実施例 1 5

- 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 6

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤1)	0.2g
ジフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート(酸発生剤B1)	0.1g
ジクロロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、得られたレジストパターンは $3.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S($0.1 \mu\text{m}$ L&S)を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。即ち、酸発生剤 B 1 (ヨードニウム塩)を添加していない実施例 1 の結果 ($6.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)と比較して感度が向上していることが分かった。尚、100nm L&S パターンでの露光裕度は 7%であった。

10 実施例 1 6

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 1 7

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	6.0g
トリフェニルスルホニウム 3,5-ジトリフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤7)	0.2g
ジ-p-トリルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート(酸発生剤B2)	0.1g
ジクロロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $2.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S($0.1 \mu\text{m}$ L&S)を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、100nm L&S パターンでの露光裕度は 9%であった。即ち、酸発生剤 B 2 (ヨードニウム塩)を添加していない実施例 7 の結果 ($4.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)と比較して感度が向

上していることが分かった。

実施例 17

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 18

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤1)	0.1g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤2)	0.1g
ジフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤B3)	0.1g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 5 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $2.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S ($0.08 \mu\text{m}$ L&S) を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。即ち、酸発生剤 B 3 (ヨードニウム塩) を添加していない実施例 8 の結果 ($5.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) と比較して感度が向上していることが分かった。尚、100nm L&S パターンで
- 10 の露光裕度は 7% であった。

実施例 18

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 19

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	5.0g
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/ p-tert-ブチルカルボニルオキシスチレン) (ポリマーA1)	1.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート (酸発生剤1)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤 [市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $6.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S ($0.1 \mu\text{m}$ L&S) を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、100nm L&S パタ

ーンでの露光裕度は 17%であった。即ち、ポリマー A 1 を添加していない実施例 1 の結果 (6 %) に比較して露光裕度が向上していることがわかった。

実施例 1 9

- 5 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 0

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	8.0g
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)(ポリマーA1)	1.0g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤2)	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $4.6\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で $100\text{nm L\&S}(0.1\mu\text{m L\&S})$ を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、 100nm L\&S パターンでの露光裕度は 17%であった。即ち、ポリマー A 1 を添加していない実施例 2 の露光裕度 (5 %) に比較してその値が拡大していることが分かった。

実施例 2 0

- 15 下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 1

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	5.0g
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)(ポリマーA2)	1.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤1)	0.2g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤2)	0.1g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
乳酸エチル	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成

を行った。その結果、 $5.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で $80\text{nm L\&S}(0.08 \mu\text{m L\&S})$ を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、 100nm L\&S パターンでの露光裕度は18%であった。即ち、ポリマーA2を添加していない実施例8の露光裕度(8%)に比較して拡大していることが分かった。

5 実施例21

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表22

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	5.0g
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)(ポリマーA1)	1.0g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤8)	0.2g
ジフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンサルホネート(酸発生剤B1)	0.1g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 10 上記のレジスト組成物を使用して実施例1と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $2.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で $100\text{nm L\&S}(0.1 \mu\text{m L\&S})$ を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、 100nm L\&S パターンでの露光裕度は17%であった。即ち、ポリマーA1及び酸発生剤B1(ヨードニウム塩)を添加していない実施例11の結果(感度： $7.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、露光裕度8%)と比較して感度が向上し、露光裕度も向上していることが分かった。

実施例22

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 3

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	6.0g
ポリ(p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブチルカルボニルオキシステレン)(ポリマーA2)	1.0g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤2)	0.2g
ジ-p-トリルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤B4)	0.1g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $2.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 100nm L&S($0.1 \mu\text{m}$ L&S)を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、100nm L&S パターンでの露光裕度は 18%であった。即ち、ポリマー A 2 及び酸発生剤 B 4 (ヨードニウム塩)を添加していない実施例 2 の結果(感度: $4.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、露光裕度 5%)に比較して感度が向上し、露光裕度も向上していることが分かった。

実施例 2 3

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 4

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)(ポリマー1)	5.0g
ポリ(p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブチルカルボニルオキシステレン)(ポリマーA2)	1.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤1)	0.1g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤2)	0.1g
ジフェニルヨードニウム ノナフルオロフタンスルホネート(酸発生剤B1)	0.1g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $3.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S($0.08 \mu\text{m}$ L&S)を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、100nm L&S パターンでの露光裕度は 20%であった。即ち、ポリマー A 2 を添加していない実施例 1 7 の結果(露光裕度 7%)と比較して露光裕度が向上している

ことが分かった。

実施例 2 4

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 5

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル) (ポリマー1)	5.0g
ポリ(p-ヒドロキシステレン/ p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) (ポリマーA2)	1.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤1)	0.1g
トリフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート(酸発生剤2)	0.1g
ジ-p-トリルヨードニウム ノナフルオロブタンズルホネート(酸発生剤B2)	0.1g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
乳酸エチル	60.0g

- 5 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $3.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 80nm L&S($0.08 \mu\text{m}$ L&S)を解像した。パターン形状もほぼ矩形であった。尚、100nm L&S パターンでの露光裕度は 18%であった。即ち、上記結果は、溶剤にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いている実施例 23 と
- 10 比較して、感度、解像性及び露光裕度が同等の結果となっており、溶剤に乳酸エチルを用いても、高感度、高解像性で高い露光裕度を有するレジスト組成物が得られることが分かった。

比較例 1

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

- 15 尚、以下の比較例 1 ~ 1 6 で用いた各種スルホニウム塩は上記合成分例 4 と同様の方法に従って合成した。

表 2 6

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $2.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 150nm L&S パターンが得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表面の丸みが大きく不良であった。

5 比較例 2

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 7

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $8.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 150nm L&S パターンも得られず性能不良であった。また、パターン形状もテーパーで不良であった。

比較例 3

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 8

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジフェニル 4-メチルフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $3.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 150nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も裾引きが強くない不良であった。

比較例 4

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 2 9

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム p-トルエン スルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $13.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 150nm L&S を解像出来ず

- 5 性能不良であった。また、パターン形状もテーパーで不良であった。

比較例 5

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 0

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 10 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $3.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層の丸みが大きく不良であった。

比較例 6

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 1

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
トリフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $5.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層の丸みが
- 5 大きく不良であった。

比較例 7

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 2

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジフェニル-4-tert-ブチルフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $8.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層が張っており不良であった。
- 10

比較例 8

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 3

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/ステレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム4-クロロベンゼンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $9.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 150nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層が丸く不

5 良であった。

比較例 9

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 4

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/ステレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成

10 を行った。その結果、 $8.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層が丸く不良であった。

比較例 1 0

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 5

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 2-トリフル オロメチルベンゼンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $9.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層が丸く不良であった。

5

比較例 1 1

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 6

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム パーフルオロオク タンサルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $9.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層が丸く不良であった。

10

比較例 1 2

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 7

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン) [構成比率=67/33 ; Mw 20,500 ; Mw/Mn 1.10]	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンサルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にパターン形成を行った。その結果、 $4.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状は膜表層部がやや

5 張っており不良であった。

比較例 1 3

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 8

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/p-tert-ブトキシステレン) [構成比率=85/35 ; Mw 20,300 ; Mw/Mn 1.10]	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ペンタフルオロベンゼンサルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にパターン形成を行った。その結果、 $3.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状は膜表層部がやや

10 張っており不良であった。

比較例 1 4

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 3 9

組成	重量
ポリ(p-1-エトキシエトキシステレン/p-tert-ブトキシステレン) [構成比率=24/66/10 ; Mw 20,500 ; Mw/Mn 1.10]	6.0g
ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム ベンタフル オロベンゼンスルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にパターン形成を行った。その結果、 $5.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 120nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状はほぼ矩形であつ

- 5 たが側壁荒れが大きく不良であった。

比較例 1 5

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 4 0

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシステレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
ジ-(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタン スルホネート	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

- 10 上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にパターン形成を行った。その結果、 $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 130nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表層が丸く不良であった。

比較例 1 6

下記の組成から成るレジスト組成物を調製した。

表 4 1

組成	重量
ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸tert-ブチル)	6.0g
N-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド	0.3g
ジシクロヘキシルメチルアミン	0.01g
フッ素含有ノニオン系界面活性剤[市販品]	0.1g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	60.0g

上記のレジスト組成物を使用して実施例 1 と同様にしてパターン形成を行った。その結果、 $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度で 130nm L&S パターンを得られたに留まり性能不良であった。また、パターン形状も膜表面が丸く不良であった。又、パターン側壁の荒れも大きく不良であった。

- 実施例 1 ～ 2 4 の結果と比較例 1、3、5、6 及び 12 ～ 16 の結果とを比較すると、感度的には同等の高感度ではあったが、これら比較例により得られたパターン形状は、実施例のそれに比べて形状不良や側壁荒れが見られ解像性能はかなり低いことが分かった。また、比較例 2、4 及び 7 ～ 11 の結果は感度、解像性、形状の何れも本発明のものより劣っており、本発明に係るポリマーと酸発生剤とを組み合わせたレジスト組成物を用いることにより、従来よりも高感度且つ高解像性でパターン形成を行えることが確認された。

- また、実施例 18 ～ 24 に示されるように、本発明に係るポリマーとして一般式 [5] で示されるポリマーと一般式 [13] で示されるポリマーの両者を添加したレジスト組成物を用いると、これらの何れかしが添加されていないものに比べて、露光裕度が約 10 % 向上することが分かった。

- 更に、一般式 [6] で示される酸発生剤又は一般式 [7] で示される酸発生剤のどちらか一方しか用いていない実施例 1 ～ 7、11、15、16、18、19、21 及び 22 と、一般式 [6] で示される酸発生剤と一般式 [7] で示される酸発生剤の両方を用いている実施例 8 ～ 10、

- 1 2 ~ 1 4、1 7、2 0、2 3 及び 2 4 とを比較すると、一般式 [6]
で示される酸発生剤と一般式 [7] で示される酸発生剤の両方を用いて
いる方が、一般式 [6] で示される酸発生剤又は一般式 [7] で示され
る酸発生剤のどちらか一方しか用いていないものより高解像性であるこ
5 とが確認できた。

また、実施例 1 5 ~ 1 7 及び 2 1 ~ 2 4 で示すように一般式 [1 2]
で示される酸発生剤を混合したものを用いることにより、極めて高感度
化が図れることが分った。

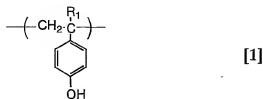
- 更にまた、実施例 2 3 及び 2 4 の結果から、ポリマーとして一般式 [5]
10 で示されるポリマーと一般式 [1 3] で示されるポリマーの両者の併用
し、且つ酸発生剤として一般式 [6] で示される酸発生剤と一般式 [7]
で示される酸発生剤と一般式 [1 2] で示される酸発生剤との混合物を
用いることにより、露光裕度が向上し、且つ感度及び解像性を高くする
ことができることが分かった。即ち、これらポリマー及び酸発生剤を併
15 用することで両者の特徴を有するレジスト組成物が得られることが分か
った。また、溶剤が異なっている、これらの効果が維持されることも
分かった。

産業上の利用の可能性

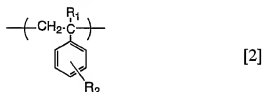
- 本発明のレジスト組成物は、電子線に代表される各種放射線に対して
20 高感度であり、且つ高真空下でのエネルギー照射に対してアウトガスの
発生が少ないので、精度が高い優れた解像性能およびパターン形状をも
たらしることができるものである。従って、本発明は、今後更に微細化が
進行すると予想される半導体製造における超微細パターンの形成に貢献
するものである。

請求の範囲

1. 少なくとも下記一般式 [1]



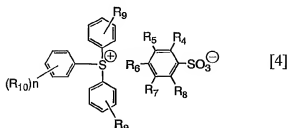
[式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を表す。]で示されるモノマー単位と、下記一般式 [2]



- 5 [式中、 R_1 は前記と同じであり、 R_2 は水素原子又は炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表す。]で示されるモノマー単位及び下記一般式 [3]



- [式中、 R_1 は前記と同じであり、 R_3 は酸の作用により脱離し易く且つカルボン酸とエステル結合できる酸不安定基を表す。]で示されるモノマー単位とを構成成分とするポリマー 1 種以上と、少なくとも下記一般式 [4]

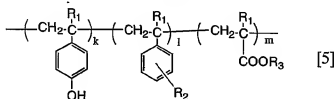


- [式中、 R_5 及び R_7 はそれぞれ独立して水素原子又は電子吸引基を表し (但し、 R_5 及び R_7 が同時に水素原子の場合は除く)、 R_4 、 R_6 及び R_8 はそれぞれ独立して水素原子又はハロゲン原子を表し、 R_9 及び
- 15

R_{10} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数 2～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数 4～5 の環状アセタール基を表し、 n は

5 1～3 の整数を表す。]で示される放射線照射により酸を発生する化合物 1 種以上と、有機塩基性化合物及び溶剤とからなるレジスト組成物。

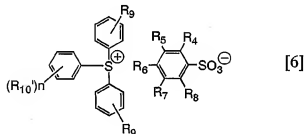
2. ポリマーが下記一般式 [5]



[式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じであり、 k 、 l 及び m は整数 (但し、 $0.25 \geq 1/k + 1 + m \geq 0.10$ 、 $0.20 \geq m/k + 1 + m \geq 0.07$ である。) を表す。]で示される請求項 1 に記載のレジスト組成物。

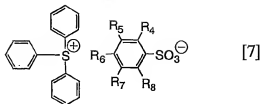
10

3. 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式 [6]



[式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであり、 R_{10} はハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数 2～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数 4～5 の環状アセタール基を表す。]で示される化合物 1 種以上と、

15 下記一般式 [7]



〔式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。〕で示される化合物 1 種以上との混合物である請求項 2 に記載のレジスト組成物。

4. 一般式〔6〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一

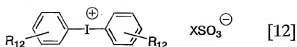
- 5 般式〔7〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物の重量比率が 2 : 1 ~ 1 : 5 の範囲であることを特徴とする請求項 3 に記載のレジスト組成物。

5. 一般式〔6〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式〔7〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物とを混合使用

- 10 する場合において、一般式〔6〕の化合物がジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-
- 15 メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチル 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチル 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであり、一般式〔7〕の化合物がトリフェニルスルホニウムペンタフルオ
- 20 ルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項 3 に記載のレジスト組成物。

6. 放射線照射により酸を発生する化合物として、更に下記一般式〔1

2]

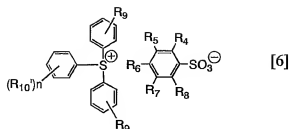


〔式中、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1 ～ 5 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表し、 X は炭素数 3 ～ 8 のハロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子、ハロ低級アルキル基、ニトロ基から選ばれるものを有してもよいアリール基を表す。〕で示される化合物 1 種以上を含有する、請求項 1 に記載のレジスト組成物。

7. 一般式〔4〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式〔12〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物との重量比率が 50 : 1 ～ 1 : 5 の範囲であることを特徴とする請求項 6 に記載のレジスト組成物。

8. 一般式〔12〕の化合物が、ジフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、又はジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートである、請求項 6 に記載のレジスト組成物。

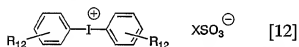
9. 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式〔6〕



- [式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであり、 R_{10} はハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数 2～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数 4～5 の環状アセタール基を表す。]で示される化合物 1 種以上と、下記一般式 [7]



- [式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。]で示される化合物 1 種以上と、下記一般式 [12]



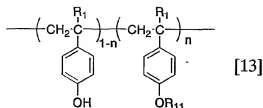
10. [式中、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表し、 X は炭素数 3～8 のハロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子、ハロ低級アルキル基、ニトロ基から選ばれるものを有してもよいアリール基を表す。]で示される化合物 1 種以上との混合物である請求項 1 に記載のレジスト組成物。
15. 10. 一般式 [6] で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式 [7] で示される放射線照射により酸を発生する化合物との重量比率が 2 : 1～1 : 5 の範囲であり、且つ、一般式 [6] で示される放

放射線照射により酸を発生する化合物及び一般式〔7〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物の総重量と一般式〔12〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物の重量との比率が50:1~1:5の範囲であることを特徴とする請求項9に記載のレジスト組成物。

- 5 11. 一般式〔6〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式〔7〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式〔12〕で示される化合物1とを混合使用する場合において、一般式〔6〕の化合物がジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチル 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチル 3,5-ジ-トリフル
- 10 オロメチルベンゼンスルホネートであり、一般式〔7〕の化合物がトリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであり、一般式〔12〕の化合物がジフェニルヨードニウム ノナフル
- 15 オロプロタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ノナフル
- 20 オロプロタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム

ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、又はジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートである、請求項 9 に記載のレジスト組成物。

- 5 12. 一般式 [3] の R_3 で示される酸不安定基が、炭素数 4 ~ 10 の分枝状若しくは環状の第 3 級アルキル基、第 3 級炭素を有する炭素数 9 ~ 24 のアラルキル基、第 3 級炭素を有する有橋脂環式炭化水素基、環状アセタール基、又はラクトン基である請求項 1 に記載のレジスト組成物。
- 10 13. 一般式 [3] の R_3 で示される酸不安定基が、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、及び 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル基（メパロニックラクトン基）の何れかである請求項 12 に記載のレジスト組成物。
14. 一般式 [4] の R_5 及び R_7 で示される電子吸引基が、ハロゲン
- 15 原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基である請求項 1 に記載のレジスト組成物。
15. 更に、一般式 [4] の R_6 及び R_{10} が、夫々独立して水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である請求項 14 に記載のレジスト組成物。
- 20 16. 一般式 [4] で示される放射線照射により酸を発生する化合物のカウンターアニオン部がペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又は 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートである請求項 15 に記載のレジスト組成物。
17. ポリマーとして、更に下記一般式 [13]

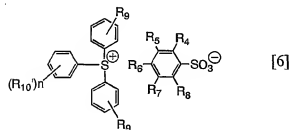


[式中、 R_1 は前記と同じであり、 R_{11} は酸の作用により脱離し易く且つフェノール基とエーテル結合または炭酸エステル結合できる酸不安定基を表し、 n は自然数を表す。] で示されるポリマー単位を含む、請求項 2 に記載のレジスト組成物。

- 5 18. 上記一般式 [5] と上記一般式 [13] の重量比率が 3 : 2 ~ 19 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 17 に記載のレジスト組成物。

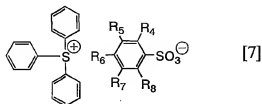
19. 一般式 [13] の R_{11} で示される酸不安定基が、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、tert-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基及び tert-ブトキシカルボニルメチル基の何れかである、請求項 17 に記載のレジスト組成物。

- 10 20. 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式 [6]



- 15 [式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであり、 R_{10} はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 の直鎖状又は分枝状のアルコキシカルボニルオキシ基、又は炭素数 4 ~ 5 の環状アセタール基を表す。] で示される化合物 1 種以上と、下記一

般式 [7]

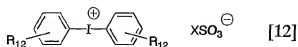


〔式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。〕で示される化合物 1 種以上との混合物である請求項 17 に記載のレジスト組成物。

21. 一般式 [6] で示される放射線照射により酸を発生する化合物と
 5 一般式 [7] で示される放射線照射により酸を発生する化合物の重量比率が 2 : 1 ~ 1 : 5 の範囲であることを特徴とする請求項 20 に記載のレジスト組成物。

22. 一般式 [6] で示される放射線照射により酸を発生する化合物と
 一般式 [7] で示される放射線照射により酸を発生する化合物とを混合
 10 使用する場合において、一般式 [6] の化合物がジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-
 15 4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチル 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチル 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであり、一般式 [7] の化合物がトリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロ
 20 メチルベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであることを特徴とする請求項 20 に記載のレジスト組成物。

23. 放射線照射により酸を発生する化合物として、更に下記一般式〔12〕



〔式中、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～5の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表し、Xは炭素数3～8のハロアルキル基

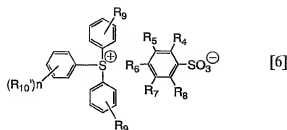
5 又は置換基としてハロゲン原子、ハロ低級アルキル基、ニトロ基から選ばれるものを有してもよい、アリール基を表す。〕で示される化合物1種以上を含有する、請求項17に記載のレジスト組成物。

24. 一般式〔4〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式〔12〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物との重量比率が50：1～1：5の範囲であることを特徴とする請求項23に記載のレジスト組成物。

25. 一般式〔12〕の化合物が、ジフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼン
15 スルホネート、ジフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ノナフルオロブタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ペ
20 ンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はジ 4-メチルフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートである、請求項23に記載のレジスト組成物。

26. 放射線照射により酸を発生する化合物が少なくとも下記一般式

[6]



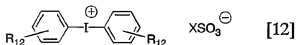
[6]

- [式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び n は前記と同じであり、 R_{10} はハロゲン原子、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルコキシ基、炭素数 2～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルコシカルボニルオキシ基、又は炭素数 4～5 の環状アセタール基を表す。]で示される化合物 1 種以上と、下記一般式 [7]



[7]

- [式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は前記と同じ。]で示される化合物 1 種以上と、下記一般式 [1 2]



[12]

- [式中、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～5 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基を表し、 X は炭素数 3～8 のハロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子、ハロ低級アルキル基、ニトロ基から選ばれるものを有してもよいアリール基を表す。]で示される化合物 1 種以上との混合物である請求項 1 7 に記載のレジスト組成物。

27. 一般式 [6] で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式 [7] で示される放射線照射により酸を発生する化合物との重量

比率が 2 : 1 ~ 1 : 5 の範囲であり、かつ、一般式 [6] で示される放射線照射により酸を発生する化合物及び一般式 [7] で示される放射線照射により酸を発生する化合物の総重量と一般式 [1 2] で示される放射線照射により酸を発生する化合物との重量比率が 5 0 : 1 ~ 1 : 5 の

5 範囲であることを特徴とする請求項 2 6 に記載のレジスト組成物。

2 8 . 一般式 [6] で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式 [7] で示される放射線照射により酸を発生する化合物と一般式 [1 2] で示される化合物 1 とを混合使用する場合において、一般式 [6]

- 10 の化合物がジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-2,4,6-トリメチルフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニル-4-メチル 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はジフェニル-4-メチル 3,5-ジ-トリフル
- 15 オロメチルベンゼンスルホネートであり、一般式 [7] の化合物がトリフェニルスルホニウムペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート又はトリフェニルスルホニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートであり、一般式 [1 2] の化合物がジフェニルヨードニウム ノナフル
- 20 オロプロタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメ
- 25 チルベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ノナフルオロプロタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム ヘプタ

デカフルオロオクタンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム
ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジ 4-メチルフェニルヨードニウム
3-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、又はジ 4-メチルフェ
ニルヨードニウム 3,5-ジ-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートで

5 ある、請求項 26 に記載のレジスト組成物。

29. 一般式〔3〕の R_3 で示される酸不安定基が、炭素数 4～10 の
分枝状若しくは環状の第 3 級アルキル基、第 3 級炭素を有する炭素数 9
～24 のアラルキル基、第 3 級炭素を有する有橋脂環式炭化水素基、環
状アセタール基、又はラクトニル基である請求項 17 に記載のレジスト

10 組成物。

30. 一般式〔3〕の R_3 で示される酸不安定基が、tert-ブチル基、1-
メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル
基及び 4-メチル-2-オキソ-4-テトラヒドロピラニル基（メパロニックラ
クトニル基）の何れかである請求項 29 に記載のレジスト組成物。

15 31. 一般式〔4〕の R_5 及び R_7 で示される電子吸引基が、ハロゲン
原子、ニトロ基又はトリフルオロメチル基である請求項 17 に記載のレ
ジスト組成物。

32. 更に、一般式〔4〕の R_9 及び R_{10} が、夫々独立して水素原子又
は炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分枝状のアルキル基である請求項 31

20 に記載のレジスト組成物。

33. 一般式〔4〕で示される放射線照射により酸を発生する化合物の
カウンターアニオン部がペンタフルオロベンゼンスルホネート、3-トリ
フルオロメチルベンゼンスルホネート又は 3,5-ジ-トリフルオロメチル
ベンゼンスルホネートである請求項 32 に記載のレジスト組成物。

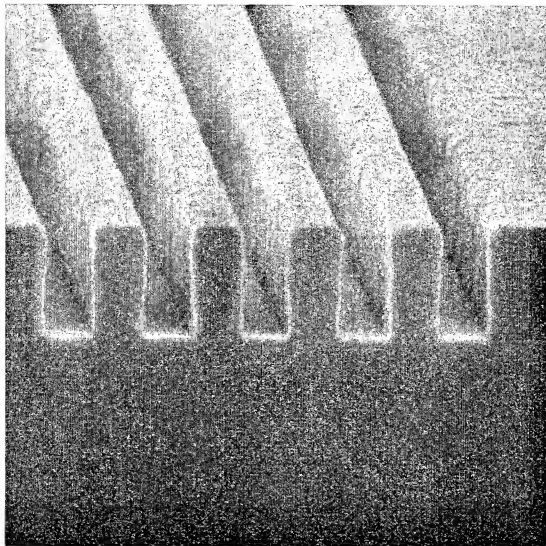
25 34. ポリマーの重量平均分子量が 5,000～20,000 であり、
分散度が 1.0～2.5 である請求項 1～33 の何れかに記載のレジス

ト組成物。

35. 放射線が電子線、極紫外線又はX線である請求項1～33の何れかに記載のレジスト組成物。

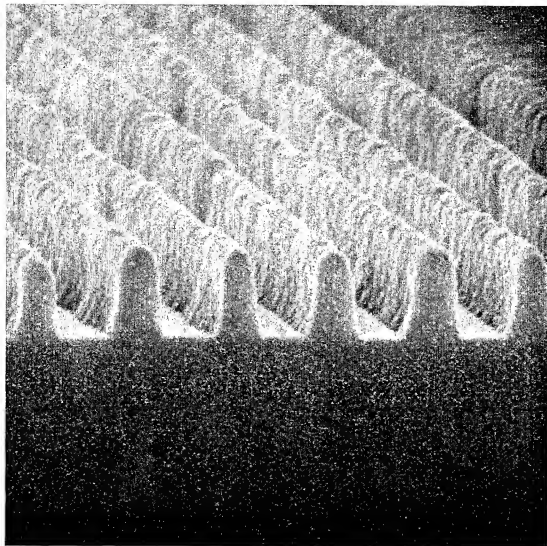
1/3

図 1



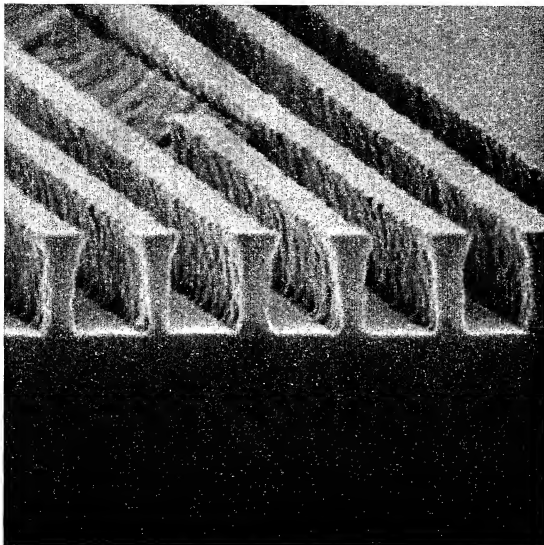
2/3

図 2



3/3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G03F7/039, H01L21/027		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ G03F7/00-7/42, H01L21/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-187330 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claims 1, 2, 6, 7; Par. Nos. [0093] (b-26) (b-27), [0027] to [0029], [0040], [0046], [0057], [0098], [0089] (b-1) (b-3) (b-5), [0097] & US 6265135 B & KR 2000029118 A	1, 35, 12-13, 29-30, 14-16, 31-33, 3-11, 20-28, 17-19, 34 2
Y		
X	JP 2000-122296 A (Shipley Co., L.L.C.), 28 April, 2000 (28.04.00), Claims 11, 12; Par. Nos. [0015], [0073], [0053] to [0061], [0084] & KR 2000016920 A	1, 14-16, 2, 12-13, 17-19 3-11, 20-28, 34, 35
Y		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 02 October, 2002 (02.10.02)	Date of mailing of the international search report 15 October, 2002 (15.10.02)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06218

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-305440 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0018], [0036] & US 6255041 B	2, 34, 35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ G03F 7/039, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-187330 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.07.04, 【請求項1】 【請求項2】 【請求項6】 【請求項7】 【0093】 (b-26) (b-27) 【0027】 - 【0029】 【0040】 【0046】 【0057】 【0098】 【0089】 (b-1) (b-3) (b-5) 【0097】	1, 35 12-13, 29-30 14-16, 31-33 3-11, 20-28 17-19 34
Y	& US 6265135 B & KR 2000029118 A	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.02

国際調査報告の発送日

15.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎



2M 9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-12296 A (シブレーカンパニー, L.L.C.) 2000. 04. 28, 【請求項11】 【請求項12】 【0015】 【0073】 【0053】 - 【0061】 【0084】	1, 14-16 2, 12-13 17-19
Y	& KR 2000016920 A	3-11, 20-28 34, 35
Y	JP 11-305440 A (東京応化工業株式会社) 1999. 11. 05, 【請求項1】 - 【請求項3】 , 【0018】 , 【0036】 & US 6255041 B	2, 34, 35